第 29 卷 第 3 期 材 料 研 究 学 报 Vol. 29 No. 3
2 0 1 5 年 3 月 CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH March 2 0 1 5

两次氧化条件对阳极氧化铝孔洞的影响*

李 鑫 李秉羲 骆玉城 李阳平

(凝固技术国家重点实验室 西北工业大学材料学院 西安 710072)

摘 要 采用两次阳极氧化法在草酸溶液中制备多孔氧化铝(AAO), 分别研究了电压、氧化时间及草酸溶液浓度对AAO孔洞特征的影响。结果表明, 在第一次氧化过程中孔间距随氧化电压的提高而增大, 氧化时间和草酸溶液浓度几乎没有影响; 在第二次氧化过程中时间、电压及草酸溶液浓度对孔间距基本无影响, 但是随着氧化电压的增大AAO孔径明显增大, 孔洞呈六方阵列排布。此外, 第二次氧化电压增大时孔洞形状由圆形到长条形、再到六边形变化; 第二次氧化草酸溶液浓度增大至0.4 mol/L时所制备的AAO的相邻孔洞沿特定取向发生贯穿现象, 甚至溶解, 而孔洞整体分布有序性几乎不受影响。

关键词 无机非金属材料, 多孔氧化铝; 两次氧化法; 草酸溶液; 孔洞特征

分类号 TB321, TQ153 文章编号 1005-3093(2015)03-0221-06

Impacts of Processing Parameters on Morphology of Pores for Anodic Oxide Film Prepared on Aluminum Foil by Twice Anodization

LI Xin LI Bingxi LUO Yucheng LI Yangping**

(The State Key Laboratory of Solidification Processing, School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi' an 710072, China)

*Supported by Natural Science Basic Research Plan of Shaanxi Province No. 2013JM8033.

Manuscript received June 6, 2014; in revised form October 17, 2014.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (029)88492178, Email: yangping.li@hotmail.com

ABSTRACT Aluminum foil was anodic oxidized by a two-step anodization process in oxalic acid solutions. While the influence of processing parameters, such as voltage, time and solution concentration, for the 1st and 2nd steps of anodization process on the characteristics of pores of the anodic aluminum oxides (AAO) films was investigated. Results show that for the 1st anodization, the pores spacing increases with the rising voltage, yet the anodization time and the concentration of oxalic acid solution have almost no influence; for the 2nd anodization process, the pores spacing doesn't change when varying the voltage, the anodization time and the concentration of solution, but the pore diameter rises greatly with the rise of the voltage. The pores of the AAOs films are well arranged in a form of hexagonal array. Furthermore, the shape of the pores changes slightly when increasing the voltage for the 2nd anodization. High concentration (up to 0.4 mol/L) oxalic acid solution for the 2nd anodization resulted in an oriented piercing of the pore's wall, even a dissolving of the AAO layer, but the pores arrangement was not affected.

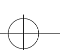
KEY WORDS inorganic non-metallic materials, AAO, two-step anodization, oxalic acid, characteristics of pore

20世纪50年代Keller等[1]发现, 在不同浓度硫酸、磷酸、草酸中采用阳极氧化法制备的氧化铝涂层有不同的微孔, 且孔道竖直, 孔洞分布均匀, 呈有序阵列排列。近年来, 多孔氧化铝(AAO)广泛用于制备纳米材料, 如纳米棒[2]、纳米管[3]等, 并在生物传感器[4]、蛋白分离[5]、磁性材料制备[6]等多个领域获得应用。AAO孔洞排列的有序性、孔径大小等性质对其应用有重要影响, 一直是人们关注的问题。而氧化温度和时间[7, 8]、氧化电压以及电解液的种类和浓度[9], 是影响AAO性质的主要工艺参数。增加阳极氧化次数[10, 11]可改善AAO微孔的有序性, 但其工艺过程复杂耗时。因此, 目前使用最广泛的AAO制备方法仍然是Masuda等1995年提出的两次阳极氧化法[12]。

* 陕西省自然科学基础研究计划项目2013JM8033、国家大学生创新创业训练计划项目201210699058和西北工业大学本科毕业论文重点扶持项目(2014年度)资助。

2014年6月6日收到初稿; 2014年10月17日收到修改稿。

本文联系人: 李阳平



Gosele等[13]研究了电解液种类对AAO孔径的影响，Meng等[14]用降电压法改变氧化电压的阶跃幅值，制备出分枝数目可控的AAO膜，研究了不同氧化电压对AAO孔径形貌的影响。在草酸中制备出的AAO孔径均匀、排列有序，因此本文采用两次阳极氧化法在草酸溶液中制备AAO，分别研究第一次氧化工艺参数和第二次氧化工艺参数对AAO孔洞的影响。

1 实验方法

采用两次阳极氧化法制备AAO。先改变第一次氧化工艺参数、固定第二次氧化工艺参数，研究第一次氧化工艺对AAO性质的影响。氧化前，先将高纯铝箔(纯度99.999%，厚度0.5 mm)在马弗炉中500℃退火1 h以消除铝片组织缺陷及残余应力；然后将退火后的铝箔用丙酮、无水乙醇超声清洗干净作为阳极，以铂网为阴极(两电极相距6 cm)，在体积比为1:4的高氯酸与乙醇的混合溶液中进行电化学抛光(抛光电压18 V、时间2 min)，得到光亮平整的铝箔。把抛光后的铝箔在去离子水中超声清洗10 min作为阳极，以铂网为阴极(两电极相距11 cm)，在温度为15℃的草酸溶液中进行第一次阳极氧化(工艺参数如表1所示)，得到表面泛黄色的铝箔。把第一次氧化获得的试样在去离子水中超声清洗10 min，然后放入铬酸(质量分数1.8%)和磷酸(质量分数6%)的混合溶液中，在60℃恒温水浴中腐蚀6 h以去除第一次氧化层，然后超声清洗10 min后获得表面呈亮白色的铝箔，将其放入草酸溶液中进行第二次阳极氧化。第二次阳极氧化工艺参数为：草酸溶液浓度(C_B)0.3 mol/L、温度(T)15℃、氧化电压(U)50 V、时间(t)4 h。

研究第二次氧化工艺参数对AAO性质的影响时，固定第一次氧工艺参数为：C_B 0.3 mol/L、T 15℃、U 50V、t 4 h。第二次氧化工艺参数如表1所示。

表1 电化学阳极氧化法制备AAO的工艺参数

Table 1 Anodic oxidation parameters for AAO fabrication

Group		t/h	U/V	C_B/mol/L
	a	2		
1#	b	4	50	0.3
	c	8		
	a		40	
2#	b	4	50	0.3
	c		60	
	a			0.2
3#	b	4	50	0.3
	c			0.4

用Quanta 600 FEG场发射扫描电子显微镜(SEM)观察试样的显微形貌，分析AAO的孔径、孔壁厚度、孔间距和分布有序性等性质随工艺参数的变化。分析时在AAO的扫描电镜照片中随机划定一定区域，然后测定其内部的所有孔洞的直径、孔间距及孔壁厚度，分别取平均值，以减小孔洞形状及扫描电镜照片本身带入的误差。

2 结果与讨论

2.1 第一次氧化工艺对AAO性质的影响

分别观察第一次氧化后和去除第一次氧化层后试样的SEM像(图1)，可见第一次氧化后AAO的孔洞排列无序、形状不规则，去除第一次氧化层后表面只有粗糙的凹坑，无法准确反映第一次氧化工艺对AAO的影响。因此，改变第一次氧化工艺、固定第二次氧化工艺，从而研究第一次氧化工艺对两次氧化后形成的AAO的影响。

改变第一次氧化时间(表1中工艺参数1#)，保持其余工艺参数不变，所得AAO形貌如图2所示。第一次氧化时间为2 h、4 h和8 h时，AAO平均孔径分别为41 nm、40 nm、42 nm，孔壁平均厚度分别为85 nm、

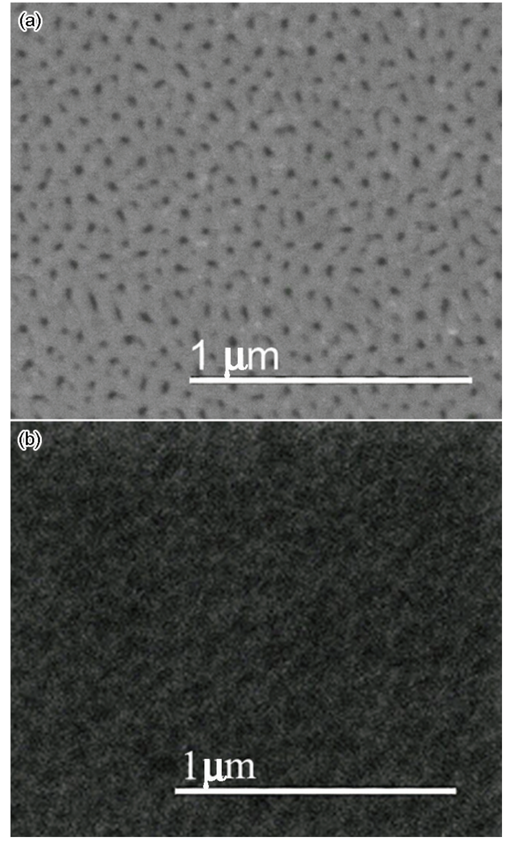


图1 第一次氧化和去除一次氧化层后的AAO的SEM像

Fig.1 SEM images for the AAO samples after the first-step oxidation (a) and corroding off the first oxidation layer (b)

91 nm、91 nm, 平均孔间距分别为125 nm、131 nm、133 nm。可以看出, 所制备的AAO表面结构致密、光滑, 孔洞呈规则的二维六方晶格排列。在第二次氧化条件相同条件下, 改变第一次氧化时间, AAO的孔径、孔壁厚度、孔间距没有明显的变化规律, 而且分别变化不大。这表明, 第一次氧化时间对AAO的性质基本没有明显影响。

改变第一次氧化电压(表1中工艺参数2#), 所得AAO形貌如图3所示。第一次氧化电压为40 V、50 V和60 V时, AAO平均孔径分别为30 nm、40 nm、55 nm, 孔壁平均厚度分别为78 nm、91 nm、81 nm, 平均孔间距分别为108 nm、131 nm、136 nm。可以看出, AAO表面致密、平整, 但当氧化电压的较大(如60 V)时孔洞排列的有序性有所降低。随着电压的增加AAO孔径和孔间距呈增大趋势, 而孔壁厚度变化规律不明显且变化不大。

改变第一次氧化草酸溶液浓度(表1中工艺参数3#), 所得AAO形貌如图4所示。第二次氧化草

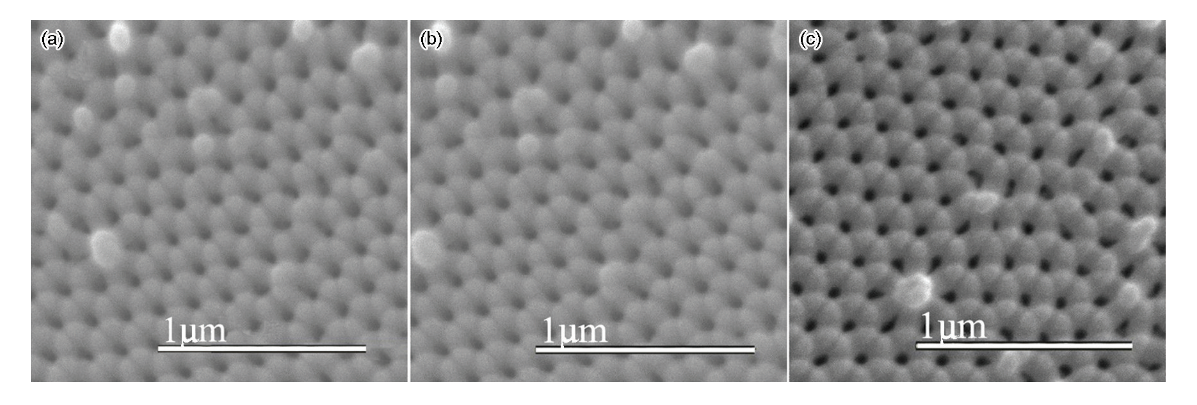


图2 第一次氧化时间不同, 其余工艺参数保持不变时AAO的SEM像

Fig.2 SEM images for the AAO samples prepared under the first-step oxidation time of 2 h (a), 4 h (b) and 8 h (c) with the other parameters kept the same

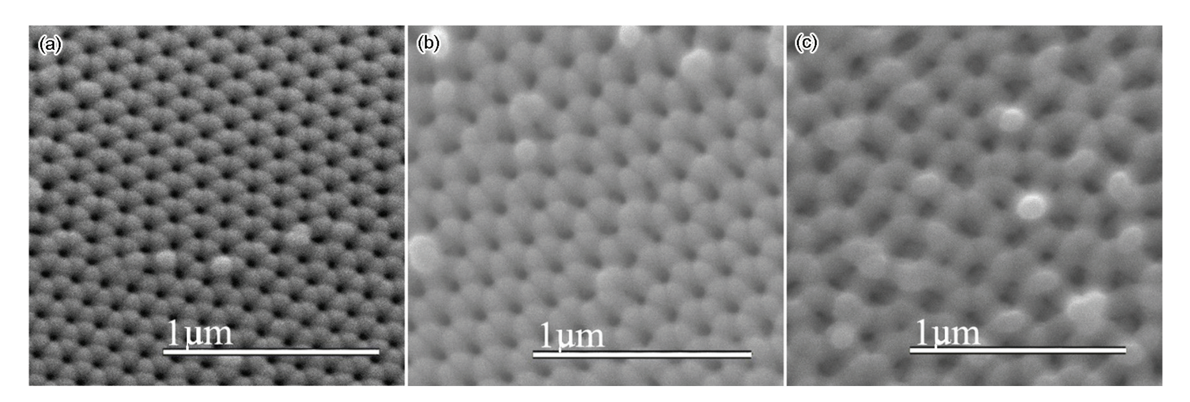


图3 第一次氧化电压不同, 其余工艺参数保持不变时AAO的SEM像

Fig.3 SEM images for the AAO samples prepared under the first-step oxidation voltages of 40 V (a), 50 V (b) and 60 V (c) with the other parameters kept the same

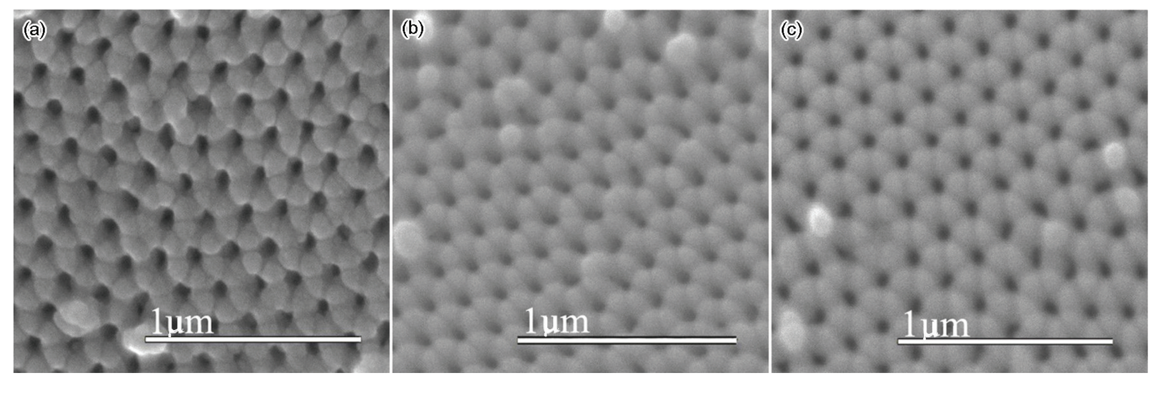


图4 第一次氧化草酸浓度不同, 其余工艺参数保持不变时AAO的SEM像

Fig.4 SEM images for the AAO samples prepared under the oxalic acid concentrations of 0.2 (a), 0.3 (b) and 0.4 (c) mol/L for first-step oxidation with the other parameters kept the same

酸溶液浓度为0.2、0.3和0.4 mol/L时, 其AAO平均孔径分别为45 nm、40 nm、42 nm, 孔壁平均厚度分别为82 nm、91 nm、80 nm, 孔平均间距分别为127 nm、131 nm、122 nm。在第二次氧化条件不变情况下, 随着电解液浓度的升高, 制得的AAO的孔径、孔壁厚度和孔间距均没有明显的变化规律, 并且变化不大, 孔的形状与排列也没有显著改变。

2.2 第二次氧化工艺对AAO性质的影响

保持第一次氧化工艺参数不变而改变第二次氧化时间(表1中工艺参数1#), 研究所制备的AAO薄膜形貌变化, 结果如图5所示。第二次氧化时间为2 h、4 h和8 h时, AAO平均孔径分别为44 nm、51 nm、55 nm, 其孔壁平均厚度分别为85 nm、73 nm、71 nm, 孔平均间距分别为127 nm、124 nm、127 nm。可以看出, AAO表面结构致密、平滑, 孔洞呈二维六方阵列有序排布。随着第二次氧化时间增加AAO孔径有所增加, 孔壁厚度略微减小, 孔间距变化规律不明显。这表明, 第二次氧化时间对AAO的孔径、孔壁厚度及孔间距等性质影响不大。

保持第一次氧化工艺参数不变而改变第二次氧化电压(表1中工艺参数2#)制备AAO, 其微观形貌如图6所示。第二次氧化电压为40 V、50 V和60 V时, 其AAO的平均孔径分别为43 nm、51 nm、83nm, 孔壁平均厚度分别为83 nm、73 nm、39 nm, 孔平均间距分别为127 nm、124 nm、123 nm。随着第二次氧化电压的增大AAO孔径明显增加, 孔壁变薄, 孔间距基本不变, 孔洞按六方阵列有序排列。孔洞形状由圆形到长条形, 再到六边形变化。

改变第二次氧化草酸溶液浓度(表1中工艺参数3#)制得的AAO如图7所示。草酸浓度为0.2、0.3、0.4 mol/L时, 其AAO的平均孔径分别为41 nm、51 nm、56 nm, 孔壁平均厚度分别为79 nm、73 nm、68 nm, 孔间距平均值分别为124 nm、124 nm、126 nm。当增大第二次氧化草酸浓度时孔径有所增大, 孔壁厚度减小, 孔间距基本无变化。但是, 当电解液浓度较大(如0.4 mol/L)时AAO出现相邻孔洞贯穿现象, 且贯穿方向相互平行、具有特定取向, 如图7c中直线Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ所示。同时, 在图7c的区域②出现大面积溶解现象。

2.3 讨论

为了进一步研究两次氧化工艺参数对AAO的影响, 在图8中给出了不同工艺参数下AAO孔洞的变化规律曲线。可以看出, 在第一次氧化中氧化电压的影响最大。随着第一次氧化电压的升高孔间距明显增大(图8b), 同时孔径也有所增加(图8a), 而孔壁厚度变化不大(图8c); 氧化时间和草酸溶液浓度

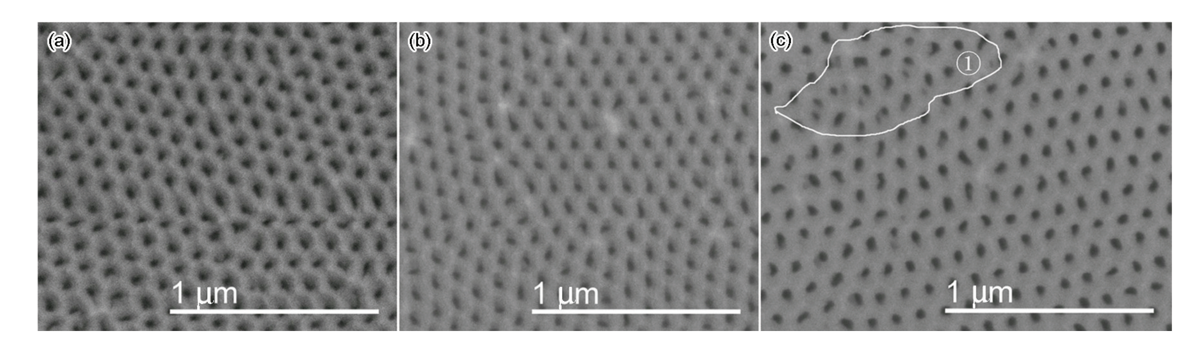


图5 第二次氧化时间不同, 其余工艺参数保持不变时AAO的SEM像

Fig.5 SEM images for the AAO samples prepared under the second-step oxidation time of 2 h (a), 4 h (b) and 8 h (c) with the other parameters kept the same

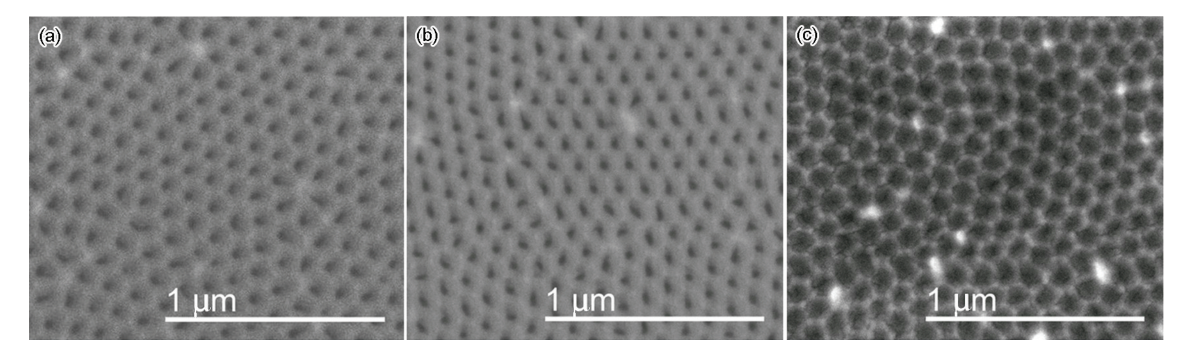


图6 第二次氧化电压不同, 其余工艺参数保持不变时AAO的SEM像

Fig.6 SEM images for the AAO samples prepared under the second-step oxidation voltages of 40 V (a), 50 V (b) and 60 V (c) with the other parameters kept the same

的影响比较小。在第二次氧化中, 也是氧化电压对AAO的影响最大, 而氧化时间及草酸溶液浓度的影响很小。但是在第二次氧化过

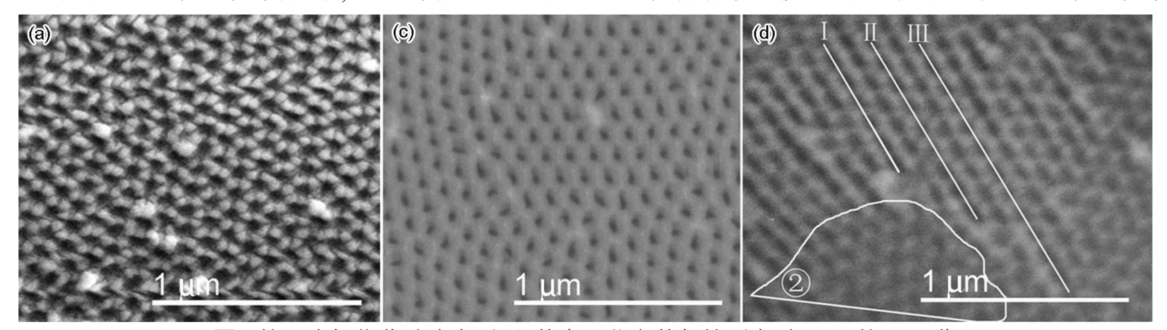


图 7 第二次氧化草酸浓度不同, 其余工艺参数保持不变时 AAO 的 SEM 像

Fig.7 SEM images for the AAO samples prepared under different oxalic acid concentrations of 0.2 (a), 0.3 (b) and 0.4 (c) mol/L for second-step oxidation with the other parameters kept the same

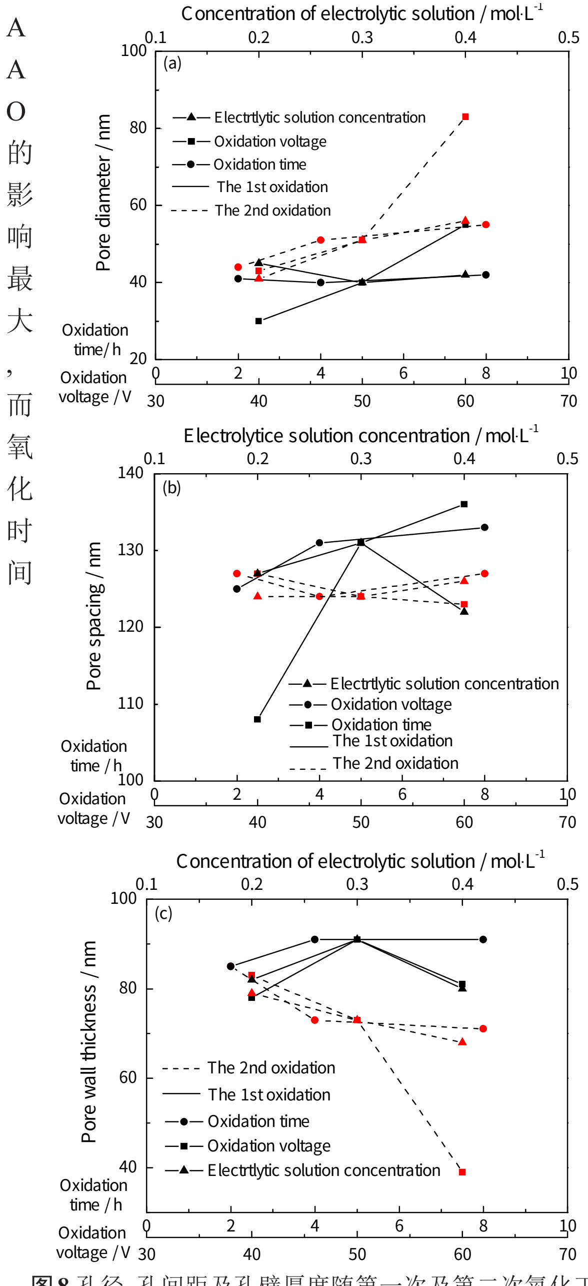


图 8 孔径、孔间距及孔壁厚度随第一次及第二次氧化工艺参数的变化曲线

Fig.8 Pore size (a), pore spacing (b) and pore wall thickness (c) of the AAOs as functions of the first-step and second-step oxidation parameters

程中, 草酸溶液浓度过大时, 剧烈的反应引起了孔洞的定向贯穿、甚至氧化铝层的溶解(图 7c)。随着第二次氧化电压的升高 AAO 孔径显著增大(图 8a), 孔壁厚度减小(图 8c), 而孔洞间距基本上没有变化(图 8b)。对比图 8a 中孔径随着第一次氧化条件及第二次氧化条件变化曲线的走势发现, 第二次氧化电压的扩孔作用明显大于第一次氧化电压; 而比较图 8b 中孔间距的变化可以看出, 第一次氧化电压的增大更有利于增加孔洞间距。

Masuda 等认为[15], 去除第一次氧化层后铝基体表面留下凹坑, 这些凹坑在第二次氧化过程中对电场产生诱导分布, 使凹坑处电流密度较大、更容易发生阳极氧化反应并生成纳米孔洞。纳米孔随后在凹坑内继续扩大[16, 17], 最终长成较大的孔洞。因此, 第一次氧化层及去除第一次氧化层后留下的凹坑的直径直接影响第二次氧化后形成的 AAO 的孔间距, 孔间距将随着凹坑直径的增大而增大。可以推断, 在第一次氧化过程中, 随着氧化电压的增加凹坑的直径增大, 从而使 AAO 孔间距增大。

关于孔径随着氧化电压的增加而增大这一规律, 在许多研究中有报道, 但是目前还没有一个公认的理论模型解释这一现象。根据电场助溶模型[18]及稳定孔生长模型[19], 在阳极氧化初始阶段氧化层形成及其在电场作用下的溶解是两个相互竞争的过程, 直到稳定的 AAO 孔洞形成。此时电场被诱导局限在孔洞底部, 从此侧壁不再溶解、只有底部的氧化层不断生成和溶解、并保持一定的厚度。因此, 在本文的第一次及第二次氧化中, 随着氧化时间的延长孔径及孔间距均变化不大, 而随着第二次氧化时间的延长 AAO 氧化层厚度及孔深度增大。因此可以推断, 当第二次氧化电压增大时侧壁溶解的时间更长一些, 也即需要经过较长时间、稳定孔比较大的情况下电场才被诱导局限于孔洞底部。但是, 若阳极氧化反应过于激烈(如在电压很大或草酸溶液浓度

过大的情况下), 则AAO的氧化层会溶解掉。

3 结 论

采用两次阳极氧化法制备AAO, 氧化电压对AAO孔洞的影响最大。随着第一次氧化电压的增大孔洞间距明显增加, 随着第二次氧化电压增大孔径显著增大。在两次氧化过程中氧化时间和草酸溶液浓度对AAO孔洞的影响均较小, 但是当草酸溶液浓度太高(0.4 mol/L)时阳极氧化反应很剧烈, 制备出的AAO的相邻孔洞沿特定取向发生贯穿, 甚至溶解。

参 考 文 献

1 F. Keller, M. S. Hunter, D. L. Robinson, Structural features of oxide coatings on aluminum, J. Electrochem. Soc., **100**(9), 411(1953)

2 S. J. Park, M. S. Cho, J. D. Nam, I. H. Kim, H. R. Choic, J. C. Kooc, Y. Lee, The linear stretching actuation behavior of polypyrrole nanorod in AAO template, Sensors and Actuators B: Chemical, **135**(2), 592(2009)

3 Y. Cho, W. Lee, Y. K. Jhon, J. Genzer, K. Char, Polymer nanotubules obtained by layer-by-layer deposition within AAO-membrane templates with sub- 100- nm pore diameters, Small, **6**(23), 2683 (2010)

4 T. Kumeria, M.D. Kurkuri, K.R. Diener, L. Parkinson, D. Losic, Label- free reflectometric interference microchip biosensor based on nanoporous alumina for detection of circulating tumour cells, Biosensors and Bioelectronics, **35**(1), 167(2012)

5 W. Shi, Y.Q. Shen, D. T. Ge, M. Q. Xue, H. H. Cao, S. Q. Huang, J. X. Wang, G. L. Zhang, F. B. Zhang, Functionalized anodic aluminum oxide (AAO) membranes for affinity protein separation, Journal of Membrane Science, **325**(2), 801(2008)

6 J. S. Jung, Y. K. Jung, E. M. Kim, S. H. Min, J. H. Jun, L. M. Malkinski, Y. Barnakov, L. Spinu, K. Stokes, Synthesis and magnetic characterization of $ZnFe_2O_4$ nanostructure in AAO template, IEEE Transactions on Magnetics, **41**(10), 3403(2005)

7 W. J. Stepniowski, Z. Bojar, Synthesis of anodic aluminum oxide (AAO) at relatively high temperatures study of the influence of anodization conditions on the alumina structural features, Surface and Coatings Technology, **206**(2-3), 265(2011)

8 HU Guofeng, ZHANG Haiming, LI Yujie, Effect of anodization time and temperature on fabrication of AAO template on silicon substrate, Journal of Optoelectronics Laser, **21**(5), 706(2010)
(胡国锋, 张海明, 李育洁, 氧化时间和温度对Si基AAO模板制备的影响, 光电子•激光, **21**(5), 706(2010))

9 A. Belwalkar, E. Grasing, W. Van Geertruyden, Z. Huang, W. Z. Misiolek, Effect of processing parameters on pore structure and thickness of anodic aluminum oxide(AAO) tubular membranes, Journal of Membrane Science, **319**(1-2), 192(2008)

10 J. H. Zhou, J. P. He, G. W. Zhao, C. X. Zhang, J. S. Zhao, H. P. Hu, Alumina nanostructures prepared by two-step anodization process, Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition), **17**(1), 82(2007)

11 Y. Zhen, H. Wang, X. R. Jia, H. W. Jiang, J. T. Liu, The effect of multi- step anodic oxidation, Materials Science Forum, **694**, 585 (2011)

12 H. Masuda, K. Fukuda, Ordered metal nanohole arrays made by two- step replication of honeycomb structure, Science, **268**(5216), 1466(1995)

13 A. P. Li, F. Muller, A. Birner, K. Nielsch, U. Gösele, Hexagonal pore arrays with a 50-420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina, J. Appl. Phys., **84**, 6023(1998)

14 G. W. Meng, Y. J. Jung, A. Y. Cao, R. Vajtai, P. M. Ajayan, Controlled fabrication of hierarchically branched nanopores, nanotubes, and nanowires, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **102**(20), 7074(2005)

15 H. Masuda, H Yamada, M. Satoh, H. Asoh, M. Nakao, T. Tamamura, Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina, Applied Physics Letters, **71**(19), 2770(1997)

16 YAO Suwei, KONG Yaxi, ZHANG Lu, Forming mechanisms of highly ordered porous anodic aluminum oxide membranes, Journal of Functional Material, **1**(37), 113(2006)
(姚素薇, 孔亚西, 张 璐, 高度有序氧化铝膜形成机理的探讨, 功能材料, **1**(37), 113(2006))

17 H. Masuda, A. Abe1, M. Nakao, A. Yokoo, T. Tamamura, K. Nishio, Ordered mosaic nano composites in anodic porous alumium, Advanced Material, **15**(2), 161(1997)

18 J. P. O'Sullivan, G. C. Wood, The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminiun. Proc. R. Soc. Lond. A, **317**(1531), 511 (1970)

19 V. P. Parkhutik, V. I. Shershulsky, Theoretical modeling of porous oxide growth on aluminum, J. Phys. D: Appl. Phys., **25**(8), 1258 (1992)